

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K15/18 C07C7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | US 4 466 905 A (BUTLER JAMES R ET AL) 21 August 1984 (1984-08-21) cited in the application the whole document | 1-24 |
| A | STICKLEY K R ET AL: "Cation Radicals of 1,3,5-Tris(diarylamino)benzenes" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 36, no. 10, 6 March 1995 (1995-03-06), page 1585-1588 XP004028538 table 1 | 1-24 |
| A | BUU-HOI: "The scope of the Knoevenagel synthesis of aromatic secondary amines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1952, pages 4346-4349, XP002086746 table 1 | 1-24 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 1999

Date of mailing of the international search report

30/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00982

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4466905 A | 21-08-1984 | CA 1224811 A | 28-07-1987 |
| | | DE 3413642 A | 11-10-1984 |
| | | FR 2543944 A | 12-10-1984 |
| | | GB 2138010 A,B | 17-10-1984 |
| | | JP 1951440 C | 28-07-1995 |
| | | JP 6080085 B | 12-10-1994 |
| | | JP 59206419 A | 22-11-1984 |
| <hr/> | | | |

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|--|---|---|
| Applicant's or agent's file reference R 98057 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/FR99/00982 | International filing date (<i>day/month/year</i>) 26 April 1999 (26.04.99) | Priority date (<i>day/month/year</i>) 28 April 1998 (28.04.98) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09K 15/18 | | |
| Applicant RHODIA CHIMIE | | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

| | |
|---|--|
| Date of submission of the demand 23 November 1999 (23.11.99) | Date of completion of this report 19 July 2000 (19.07.2000) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR99/00982

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-11, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-24, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 99/00982

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|-------------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 7-24 | YES |
| | Claims | 1-6 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | 12 | YES |
| | Claims | 7-11, 13-24 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-24 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1: US-A-4 466 905 (cited in the application)

D2: STICKLEY K R ET AL: 'Cation Radicals of 1,3,5-Tris(diarylamino)benzenes' TETRAHEDRON LETTERS, vol. 36, no. 10, March 1995 (1995-03-06), pages 1585-1588, XP004028538

D3: BUU-HOI: 'The scope of the Knoevenagel synthesis of aromatic secondary amines', JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1952, pages 4346-4349, XP002086746

D4: US-A-4 105 506 (cited in the application)

2. PCT Article 33(2) (novelty)

The present application relates to a composition including a benzenetriamine derivative of general formula (I) (claim 1) as well as a method comprising adding the benzenetriamine derivative (I) to an ethylenically unsaturated monomer (claim 14).

2.1 Document D2 discloses benzenetriamine derivatives with the same formula as the one shown in claim 1 of the present application (D2, compounds 1a-f, page 1585, last paragraph and diagram 1, and page 1586, table I).

In particular, N,N',N''-tri(4-methoxyphenyl)-1,3,5-benzenetriamine and N,N',N''-tri(4-methylphenyl)-1,3,5-benzenetriamine are explicitly described in document D2 (cf. compounds 1b and 1e, diagram 1 and table 1, pages 1585-1586).

Therefore, the subject matter of claim 1 and dependent claims 2 to 6 is not novel (PCT Article 33(2)).

- 2.2 Document D3 also discloses benzenetriamine derivatives having formula (I) of claim 1 of the present application (D3, page 4348, table 1 and page 4349, last paragraph).

N,N',N''-tri(4-methoxyphenyl)-1,3,5-benzenetriamine is explicitly cited in table 1 of D3.

Therefore, the subject matter of claims 1 to 6 of the present application is found in the prior art (PCT Article 33(2)).

3. *PCT Article 33(3) (inventive step)*

- 3.1 Document D1, which is the prior art closest to the subject matter of claim 7 of the present application, discloses inhibiting the polymerisation of vinyl aromatic monomers by combining 2,6-dinitro-4-cresol with 4-phenylenediamine compounds (D1, claim 1).

The subject matter of claim 7 differs from D1 in that the 2,6-dinitro-4-cresol is combined with different polyamine aromatic compounds. In claim 7, it is combined with benzenetriamine derivatives of formula (I), whereas in D1, it is combined with 4-phenylenediamine derivatives.

The technical problem to be solved is that of providing an alternative composition capable of inhibiting the polymerisation of vinyl aromatic monomers.

The benzenetriamine derivatives of formula (I) are disclosed in D2 and D3 (see above). Therefore, it is obvious to consider the use of an alternative polyamine aromatic compound such as the benzenetriamine derivatives described in D2 and D3 as a solution to the stated technical problem.

Therefore, the subject matter of claim 7 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

The same applies to claims 8 to 11 and 13 to 24, of which the subject matter does not involve an inventive step either.

3.2 Hydroquinone is commonly used in industry to inhibit the polymerisation of (meth)acrylates (cf., for example, page 10, lines 28-32).

In claim 12, benzenetriamine derivatives of formula (I) are combined with hydroquinone.

The technical problem that claim 12 aims to solve is that of enhancing inhibition of the polymerisation of ethylenically unsaturated aliphatic monomers.

None of documents D1 to D4 indicates that a mixture of N,N',N''-tri(4-methoxyphenyl)-1,3,5-benzenetriamine and hydroquinone enhances inhibition of the polymerisation of ethylenically unsaturated monomers.

The methyl methacrylate inhibition tests on pages 10 and 11 of the present application (tables II and IV) show that the mixture of N,N',N''-tri(4-methoxyphenyl)-1,3,5-benzenetriamine and hydroquinone increases the induction time, i.e. increases polymerisation inhibition in comparison with hydroquinone used alone.

Therefore, the subject matter of claim 12 of the present application appears to involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. *PCT Article 6 (clarity)*
 - 1.1 The word "preferably" used in claims 2, 3, 8, 9, 11, 13, 15, 16 and 18-21 does not enable the invention to be defined clearly and unambiguously.
 - 1.2 The expressions "such as", "such as, for example" (claims 3 and 16), "like" (claim 11) and "of the type" (claim 23) have no limiting effect on the scope of claims 3, 11, 16 and 23. In other words, the features following such expressions are considered to be entirely optional.
 - 1.3 The expressions "other polymerisation inhibitor" (claim 10), "any other known inhibitor" (claim 11) and "other inhibitors" (claim 20) provide no indication of the nature of the inhibitor to be used. The subject matter of claims 10, 11 and 20 is thus obscure.
 - 1.4 The expression "effective amount" is too vague to define clearly the amount of inhibitor to be used in claim 14.
 - 1.5 Claim 19 refers to a "nitroaromatic derivative" according to claims 14 to 18. However, this derivative is not defined in claims 14 to 18.
 - 1.6 Similarly, claim 20 refers to the "other inhibitors" of claims 14 to 19. No such inhibitors appear in claims 14 to 19.

VIII. Certain observations on the international application

- 1.7 The term "resin" used in claims 22 and 23 is too vague to enable the exact nature of the compounds used to be determined.

Furthermore, in claim 22, the unsaturated resins are polymers and are thus not part of the group of ethylenically unsaturated monomers. Similarly, in claim 23, the acrylated epoxy resins and the polyethylene glycol diacrylate are not part of the group of ethylenically unsaturated monomers.

Therefore, the subject matter of claims 22 and 23 is not clear as far as the nature of the ethylenically unsaturated compounds is concerned.

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

| | | |
|---|---|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98057 | POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER | |
| Demande internationale n° PCT/FR 99/ 00982 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 26/04/1999 | (Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 28/04/1998 |
| Déposant RHODIA CHIMIE et al. | | |

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande Internationale No

T/FR 99/00982

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C09K15/18 C07C7/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C09K C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A | US 4 466 905 A (BUTLER JAMES R ET AL) 21 août 1984 (1984-08-21) cité dans la demande le document en entier --- | 1-24 |
| A | STICKLEY K R ET AL: "Cation Radicals of 1,3,5-Tris(diarylamino)benzenes" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 36, no. 10, 6 mars 1995 (1995-03-06), page 1585-1588 XP004028538 tableau 1 --- | 1-24 |
| A | BUU-HOI: "The scope of the Knoevenagel synthesis of aromatic secondary amines" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1952, pages 4346-4349, XP002086746 tableau 1 ----- | 1-24 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Shade, M



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets



de internationale No

PCT/FR 99/00982

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 4466905 A | 21-08-1984 | CA 1224811 A | 28-07-1987 |
| | | DE 3413642 A | 11-10-1984 |
| | | FR 2543944 A | 12-10-1984 |
| | | GB 2138010 A, B | 17-10-1984 |
| | | JP 1951440 C | 28-07-1995 |
| | | JP 6080085 B | 12-10-1994 |
| | | JP 59206419 A | 22-11-1984 |

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

| | | |
|--|--|--|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98057 | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) | |
| Demande internationale n° PCT/FR99/00982 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 26/04/1999 | Date de priorité (jour/mois/année) 28/04/1998 |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C09K15/18 | | |
| Déposant RHODIA CHIMIE et al. | | |
| <p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p> | | |
| <p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale | | |
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 23/11/1999 | Date d'achèvement du présent rapport 19.07.2000 | |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Fonctionnaire autorisé Lohner, P N° de téléphone +49 89 2399 8622  | |

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/00982

I. Bas du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-11 version initiale

Revendications, N°:

1-24 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | |
|--|---|
| Nouveauté | Oui : Revendications 7-24 Non : Revendications 1-6 |
| Activité inventive | Oui : Revendications 12 Non : Revendications 7-11, 13-24 |
| Possibilité d'application industrielle | Oui : Revendications 1-24 Non : Revendications |

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/00982

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée



- 1.5 La revendication 19 fait référence à "un dérivé nitroaromatique" des revendications 14 à 18. Ce dérivé n'est cependant pas défini dans les revendications 14 à 18.
- 1.6 De même, la revendication 20 fait référence aux "autres inhibiteurs" des revendications 14 à 19. Ces inhibiteurs n'apparaissent pas dans les revendications 14 à 19.
- 1.7 L'expression "résine" dans les revendications 22 et 23 est trop vague pour déterminer la nature exacte des composés à utiliser.

De plus, dans la revendication 22 les résines insaturées sont des polymères et ne sont donc pas compris dans le groupe des monomères à insaturation éthylénique. De même, dans la revendication 23 les résines époxy acrylées et le diacrylate de polyéthylèneglycol ne font également pas partie du groupe de monomères à insaturation éthylénique.

L'objet des revendications 22 et 23 n'est donc pas clair quant à la nature des composés à insaturation éthylénique.

Le problème technique que se propose de résoudre la revendication 12 est d'améliorer l'inhibition de la polymérisation des monomères aliphatiques à insaturation éthylénique.

Aucun des documents D1-D4 n'indique que le mélange de la N,N',N''-tri(4-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine avec l'hydroquinone améliore l'inhibition de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique.

Les tests d'inhibition avec le méthacrylate de méthyle aux pages 10 et 11 de la présente demande (tableaux II et IV) montrent que le mélange d'inhibiteurs N,N',N''-tri(4-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine + hydroquinone augmente le temps d'induction, c'est-à-dire améliore l'inhibition de la polymérisation, par rapport à l'hydroquinone utilisée seule.

L'objet de la revendication 12 de la présente demande semblerait donc impliquer une activité inventive au sens de l'article 33(3) PCT.

Concernant le paragraphe VIII:

1. *Article 6 PCT (Clarté)*

- 1.1 L'expression "de préférence" dans les revendications 2, 3, 8, 9, 11, 13, 15, 16, 18-21 ne permet pas de délimiter l'invention de façon claire et non ambiguë.
- 1.2 Les expressions "tel que", "tel que, par exemple" (revendications 3 et 16), "comme" (revendication 11) et "du type" (revendication 23) n'ont pas d'effet limitatif sur la portée des revendications 3, 11, 16 et 23 ; c'est-à-dire, les caractéristiques qui suivent ces expressions sont considérées comme entièrement facultatives.
- 1.3 Les expressions "autre inhibiteur de polymérisation" (revendication 10), "tout autre inhibiteur connu" (revendication 11) et "autres inhibiteurs" (revendication 20) ne donnent pas d'indication sur la nature de l'inhibiteur à utiliser, ce qui rend l'objet des revendications 10, 11 et 20 obscur.
- 1.4 L'expression "quantité efficace" est trop vague pour définir clairement la quantité d'inhibiteur à utiliser dans la revendication 14.

Concernant le paragraphe V:

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-4 466 905 (cité dans la demande)

D2: STICKLEY K R ET AL: 'Cation Radicals of 1,3,5-Tris(diarylamino)benzenes' TETRAHEDRON LETTERS, vol. 36, no. 10, 6 mars 1995 (1995-03-06), page 1585-1588 XP004028538

D3: BUU-HOI: 'The scope of the Knoevenagel synthesis of aromatic secondary amines' JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1952, pages 4346-4349, XP002086746

D4: US-A-4 105 506 (cité dans la demande).

2. *Article 33(2) PCT (Nouveauté)*

La présente demande concerne, d'une part, une composition comprenant un dérivé de benzènetriamine de formule générale (I) (revendication 1) et, d'autre part, un procédé comprenant l'addition du dérivé de benzènetriamine (I) à un monomère à insaturation éthylénique (revendication 14).

- 2.1 Le document D2 divulgue des dérivés de benzènetriamine dont la formule est identique à celle représentée dans la revendication 1 de la présente demande (D2, composés 1a-f, page 1585, dernier paragraphe et schéma 1, et page 1586, tableau I).

En particulier, la N,N',N''-tri(4-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine et la N,N',N''-tri(4-méthylphényl)-1,3,5-benzènetriamine sont explicitement décrites dans le document D2 (cf. composés 1b et 1e, schéma 1 et tableau I, pages 1585-1586).

L'objet de la revendication 1, et de ses revendications dépendantes 2 à 6, n'est donc pas nouveau au sens de l'article 33(2) PCT.

- 2.2 Le document D3 divulgue également des dérivés de benzènetriamine qui répondent à la formule (I) de la revendication 1 de la présente demande (D3, page 4348, tableau 1 et page 4349, dernier paragraphe).

La N,N',N''-tri(4-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine est explicitement citée dans le tableau 1 de D3.

L'objet des revendications 1 à 6 de la présente demande fait donc partie de l'état de la technique (article 33(2) PCT).

3. *Article 33(3) PCT (Activité Inventive)*

- 3.1 Le document D1 représente l'état de la technique le plus proche de la revendication 7 de la présente demande. D1 divulgue l'inhibition de la polymérisation de monomères aromatiques vinyliques par l'association du 2,6-dinitro-4-crésol avec des composés 4-phénylènediamine (D1, revendication 1).

L'objet de la revendication 7 diffère de D1 en ce que on associe au 2,6-dinitro-4-crésol des composés aromatiques polyaminés différents. Dans la revendication 7, on y associe des dérivés de benzènetriamine de formule (I), alors que dans D1 on y associe des dérivés de 4-phénylènediamine.

Le problème technique à résoudre est de proposer une composition alternative pouvant inhiber la polymérisation de monomères aromatiques vinyliques.

Les dérivés de benzènetriamine de formule (I) sont divulguées dans D2 et D3 (voir ci-dessus). Il est donc évident d'envisager l'utilisation d'un dérivé aromatique polyaminé alternatif, tel que les dérivés de benzènetriamine décrits dans D2 et D3, pour résoudre le problème technique posé.

Par conséquent, l'objet de la revendications 7 n'implique pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

Le même raisonnement est applicable aux revendications 8 à 11 et 13 à 24, dont l'objet n'implique pas non plus d'activité inventive.

- 3.2 L'hydroquinone est couramment utilisé dans l'industrie pour inhiber la polymérisation des (méth)acrylates (cf. par exemple page 10, lignes 28-32). Dans la revendication 12, on associe des dérivés de benzènetriamine de formule (I) à l'hydroquinone.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

24 JUL 2000

Expéditeur: L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

PCT

Destinataire:

DUTRUC-ROSSET Marie-Claude
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEX
FRANCE

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE
INTERNATIONAL
(règle 71.1 du PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année) 19.07.2000

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
R 98057

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale No.
PCT/FR99/00982

Date du dépôt international (jour/mois/année)
26/04/1999

Date de priorité (jour/mois/année)
28/04/1998

Déposant
RHODIA CHIMIE et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire international a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ces annexes.

2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.

3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen
préliminaire international



Office européen des brevets
D-80298 Munich
Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Fonctionnaire autorisé

Borinski, W

Tél. +49 89 2399-8237



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

| | |
|--|---|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 08 décembre 1999 (08.12.99) | |
| Demande internationale no PCT/FR99/00982 | Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98057 |
| Date du dépôt international (jour/mois/année) 26 avril 1999 (26.04.99) | Date de priorité (jour/mois/année) 28 avril 1998 (28.04.98) |
| Déposant LARTIGUE-PEYROU, Françoise | |

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

23 novembre 1999 (23.11.99)

☐

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection

☒

a été faite

☐

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

| | |
|---|---|
| Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35 | Fonctionnaire autorisé Kiwa Mpay no de téléphone: (41-22) 338.83.38 |
|---|---|

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

12 NOV. 1999

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Destinataire:

DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

| | | |
|--|---|--|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 04 novembre 1999 (04.11.99) | | |
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire R 98057 | | AVIS IMPORTANT |
| Demande internationale no PCT/FR99/00982 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 26 avril 1999 (26.04.99) | Date de priorité (jour/mois/année) 28 avril 1998 (28.04.98) |
| Déposant RHODIA CHIMIE etc | | |

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
AU,CN,EP,IL,JP,KR,US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,
ID,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,
SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW
La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le
04 novembre 1999 (04.11.99) sous le numéro WO 99/55797

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

| | |
|--|---|
| Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colmbettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35 | Fonctionnaire autorisé J. Zahra no de téléphone (41-22) 338.83.38 |
|--|---|



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

KCDR

17 DEC 1999

PCT

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

INFORMATIONS RELATIVES AUX
OFFICES ELUS QUI ONT RECU
NOTIFICATION DE LEUR ELECTION

(règle 61.3 du PCT)

Destinataire:

DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude
Rhodia Services
Direction de la Propriété
Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cedex
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)

08 décembre 1999 (08.12.99)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire

R 98057

INFORMATION IMPORTANTE

Demande internationale no

PCT/FR99/00982

Date du dépôt international (jour/mois/année)

26 avril 1999 (26.04.99)

Date de priorité (jour/mois/année)

28 avril 1998 (28.04.98)

Déposant

RHODIA CHIMIE etc

1. Le déposant est informé que le Bureau international a, conformément à l'article 31.7), notifié à chacun des offices suivants son élection:

AP : GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE

National : AU, BG, BR, CA, CN, CZ, DE, IL, JP, KP, KR, MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SE, SK, US

2. Les offices suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle ils sont notifiés de leur élection; la notification de leur élection leur sera envoyée par le Bureau international seulement à leur demande:

EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BY, CH, CU, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MW, MX, PT, SD, SG, SI, SL, TJ, TM,
TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

3. Il est rappelé au déposant qu'il doit aborder la "phase nationale" auprès de chacun des offices mentionnés ci-dessus avant l'expiration d'un délai de 30 mois à compter de la date de priorité. Pour ce faire, il doit payer la ou les taxes nationales et remettre, si elle est prescrite, une traduction de la demande internationale (article 39.1)a) ainsi que, le cas échéant, une traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)b) et règle 74.1).

Certains offices ont fixé des délais supérieurs au délai mentionné ci-dessus. Pour des renseignements détaillés au sujet des délais applicables et des actes à accomplir à l'ouverture de la phase nationale auprès d'un office donné, voir le volume II du Guide du déposant du PCT.

L'ouverture de la phase régionale européenne est différée jusqu'à l'expiration d'un délai de 31 mois à compter de la date de priorité pour la totalité des Etats désignés aux fins de l'obtention d'un brevet européen.

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Kiwa Mpay KMP

no de téléphone (41-22) 338.83.38

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/00982

I. Bas du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.) :

Description, pages:

1-11 version initiale

Revendications, N°:

1-24 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | |
|--|----------------------------------|
| Nouveauté | Oui : Revendications 7-24 |
| | Non : Revendications 1-6 |
| Activité inventive | Oui : Revendications 12 |
| | Non : Revendications 7-11, 13-24 |
| Possibilité d'application industrielle | Oui : Revendications 1-24 |
| | Non : Revendications |

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR99/00982

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Concernant le paragraphe V:

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-4 466 905 (cité dans la demande)

D2: STICKLEY K R ET AL: 'Cation Radicals of 1,3,5-Tris(diarylamino)benzenes' TETRAHEDRON LETTERS, vol. 36, no. 10, 6 mars 1995 (1995-03-06), page 1585-1588 XP004028538

D3: BUU-HOI: 'The scope of the Knoevenagel synthesis of aromatic secondary amines' JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1952, pages 4346-4349, XP002086746

D4: US-A-4 105 506 (cité dans la demande).

2. *Article 33(2) PCT (Nouveauté)*

La présente demande concerne, d'une part, une composition comprenant un dérivé de benzènetriamine de formule générale (I) (revendication 1) et, d'autre part, un procédé comprenant l'addition du dérivé de benzènetriamine (I) à un monomère à insaturation éthylénique (revendication 14).

- 2.1 Le document D2 divulgue des dérivés de benzènetriamine dont la formule est identique à celle représentée dans la revendication 1 de la présente demande (D2, composés 1a-f, page 1585, dernier paragraphe et schéma 1, et page 1586, tableau I).

En particulier, la N,N',N''-tri(4-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine et la N,N',N''-tri(4-méthylphényl)-1,3,5-benzènetriamine sont explicitement décrites dans le document D2 (cf. composés 1b et 1e, schéma 1 et tableau I, pages 1585-1586).

L'objet de la revendication 1, et de ses revendications dépendantes 2 à 6, n'est donc pas nouveau au sens de l'article 33(2) PCT.

- 2.2 Le document D3 divulgue également des dérivés de benzènetriamine qui répondent à la formule (I) de la revendication 1 de la présente demande (D3, page 4348, tableau 1 et page 4349, dernier paragraphe).

La N,N',N''-tri(4-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine est explicitement citée dans le tableau 1 de D3.

L'objet des revendications 1 à 6 de la présente demande fait donc partie de l'état de la technique (article 33(2) PCT).

3. *Article 33(3) PCT (Activité Inventive)*

- 3.1 Le document D1 représente l'état de la technique le plus proche de la revendication 7 de la présente demande. D1 divulgue l'inhibition de la polymérisation de monomères aromatiques vinyliques par l'association du 2,6-dinitro-4-crésol avec des composés 4-phénylènediamine (D1, revendication 1).

L'objet de la revendication 7 diffère de D1 en ce que on associe au 2,6-dinitro-4-crésol des composés aromatiques polyaminés différents. Dans la revendication 7, on y associe des dérivés de benzènetriamine de formule (I), alors que dans D1 on y associe des dérivés de 4-phénylènediamine.

Le problème technique à résoudre est de proposer une composition alternative pouvant inhiber la polymérisation de monomères aromatiques vinyliques.

Les dérivés de benzènetriamine de formule (I) sont divulgués dans D2 et D3 (voir ci-dessus). Il est donc évident d'envisager l'utilisation d'un dérivé aromatique polyaminé alternatif, tel que les dérivés de benzènetriamine décrits dans D2 et D3, pour résoudre le problème technique posé.

Par conséquent, l'objet de la revendications 7 n'implique pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

Le même raisonnement est applicable aux revendications 8 à 11 et 13 à 24, dont l'objet n'implique pas non plus d'activité inventive.

- 3.2 L'hydroquinone est couramment utilisé dans l'industrie pour inhiber la polymérisation des (méth)acrylates (cf. par exemple page 10, lignes 28-32). Dans la revendication 12, on associe des dérivés de benzènetriamine de formule (I) à l'hydroquinone.

Le problème technique que se propose de résoudre la revendication 12 est d'améliorer l'inhibition de la polymérisation des monomères aliphatiques à insaturation éthylénique.

Aucun des documents D1-D4 n'indique que le mélange de la N,N',N"-tri(4-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine avec l'hydroquinone améliore l'inhibition de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique.

Les tests d'inhibition avec le méthacrylate de méthyle aux pages 10 et 11 de la présente demande (tableaux II et IV) montrent que le mélange d'inhibiteurs N,N',N"-tri(4-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine + hydroquinone augmente le temps d'induction, c'est-à-dire améliore l'inhibition de la polymérisation, par rapport à l'hydroquinone utilisée seule.

L'objet de la revendication 12 de la présente demande semblerait donc impliquer une activité inventive au sens de l'article 33(3) PCT.

Concernant le paragraphe VIII:

1. *Article 6 PCT (Clarté)*

- 1.1 L'expression "de préférence" dans les revendications 2, 3, 8, 9, 11, 13, 15, 16, 18-21 ne permet pas de délimiter l'invention de façon claire et non ambiguë.
- 1.2 Les expressions "tel que", "tel que, par exemple" (revendications 3 et 16), "comme" (revendication 11) et "du type" (revendication 23) n'ont pas d'effet limitatif sur la portée des revendications 3, 11, 16 et 23 ; c'est-à-dire, les caractéristiques qui suivent ces expressions sont considérées comme entièrement facultatives.
- 1.3 Les expressions "autre inhibiteur de polymérisation" (revendication 10), "tout autre inhibiteur connu" (revendication 11) et "autres inhibiteurs" (revendication 20) ne donnent pas d'indication sur la nature de l'inhibiteur à utiliser, ce qui rend l'objet des revendications 10, 11 et 20 obscur.
- 1.4 L'expression "quantité efficace" est trop vague pour définir clairement la quantité d'inhibiteur à utiliser dans la revendication 14.

- 1.5 La revendication 19 fait référence à "un dérivé nitroaromatique" des revendications 14 à 18. Ce dérivé n'est cependant pas défini dans les revendications 14 à 18.
- 1.6 De même, la revendication 20 fait référence aux "autres inhibiteurs" des revendications 14 à 19. Ces inhibiteurs n'apparaissent pas dans les revendications 14 à 19.
- 1.7 L'expression "résine" dans les revendications 22 et 23 est trop vague pour déterminer la nature exacte des composés à utiliser.

De plus, dans la revendication 22 les résines insaturées sont des polymères et ne sont donc pas compris dans le groupe des monomères à insaturation éthylénique. De même, dans la revendication 23 les résines époxy acrylées et le diacrylate de polyéthylèneglycol ne font également pas partie du groupe de monomères à insaturation éthylénique.

L'objet des revendications 22 et 23 n'est donc pas clair quant à la nature des composés à insaturation éthylénique.





DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C09K 15/18, C07C 7/20 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 99/55797 |
| | | (43) Date de publication internationale: 4 novembre 1999 (04.11.99) |

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00982

(22) Date de dépôt international: 26 avril 1999 (26.04.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/05317 28 avril 1998 (28.04.98) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): LARTIGUE-PEYROU,
Françoise [FR/FR]; 127 bis, rue Pagère, F-69500 Bron (FR).(74) Mandataire: DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; Rhodia Ser-
vices, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul
Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW,
brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG,
ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Publiée

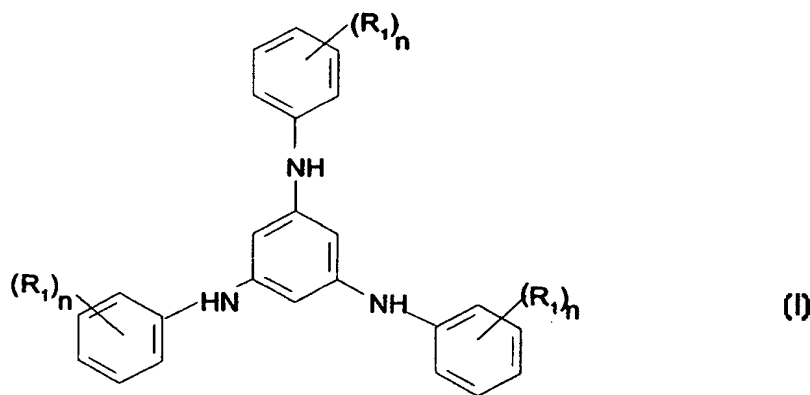
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: COMPOSITION AND METHOD FOR RADICAL POLYMERISATION OF ETHYLENICALLY UNSATURATED MONOMERS

(54) Titre: COMPOSITION ET PROCEDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION RADICALEIRE DE MONOMERES A INSATURATION ETHYLENIQUE

(57) Abstract

The invention concerns a composition for preventing radical polymerisation of ethylenically unsaturated monomers characterised in that it comprises at least a benzenetriamine derivative corresponding to general formula (I) wherein: the radicals R_1 , identical or different, represent a hydrogen atom and an electron donor group; the n 's, identical or different represent a number equal to 0, 1 to 5.



(57) Abrégé

L'invention a pour objet une composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de benzenetriamine répondant à la formule générale (I). Dans ladite formule (I): les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur, les n , identiques ou différents représentent un nombre égal à 0, 1 à 5.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

COMPOSITION ET PROCEDE D'INHIBITION DE LA POLYMERISATION
RADICALAIRE DE MONOMERES A INSATURATION ETHYLENIQUE.

5 La présente invention a pour objet une composition utilisable comme inhibiteur de la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique et un procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire de tels monomères insaturés pendant leur préparation industrielle. Elle concerne plus particulièrement les monomères aromatiques vinyliques.

10

 Les monomères à insaturation éthylénique sont enclins à polymériser spontanément sous l'action de la chaleur. Or, une polymérisation prématurée doit être évitée lors de la fabrication, de la purification et du stockage desdits monomères. En cours de fabrication ou de purification, une polymérisation
15 précoce est préjudiciable puisqu'elle provoque une chute des rendements de production et un encrassement des installations rendant souvent nécessaire l'arrêt momentané de la production pour des raisons de maintenance d'où un surcoût de la production. Du fait de l'exothermicité de la réaction de polymérisation, des explosions et incendies sont également à craindre.

20

 La distillation de certains monomères à insaturation éthyléniques est particulièrement problématique lorsqu'elle nécessite la mise en oeuvre de températures élevées : c'est notamment le cas de la distillation des dérivés vinyларomatiques tels que le styrène, l'-méthylstyrène et autres vinylbenzènes.

25 De façon à empêcher la polymérisation des monomères à insaturation éthylénique, il est connu dans la technique d'ajouter un ou plusieurs inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, soit de façon préventive en cours de fabrication, soit encore directement auxdits monomères avant leur utilisation.

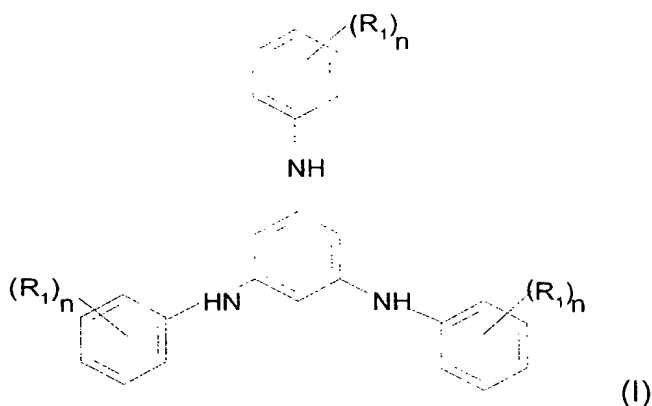
 Ainsi pour l'inhibition de la polymérisation du styrène au cours de sa fabrication, l'industrie utilise couramment du 2,4-dinitrophénol, du 4,6-dinitro-o-crésol (DNOC), du 2,6-dinitro-p-crésol (DNPC) [US 4 105 506] ou encore du 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol (DNBP). Le brevet US 4 466 905 met en évidence que
30 des associations 2,6-dinitro-p-crésol avec des composés p-phénylènediamine ou avec le tert-butylcatéchol sont très efficaces pour limiter la polymérisation du styrène si un minimum d'oxygène est présent. Dans JP 63 316745, il est indiqué la possibilité d'utiliser le 2-méthyl-4-nitrosophénol en combinaison avec du 2,6-dinitro-p-crésol.

35

 D'une manière générale, les inhibiteurs nitrophénoliques de l'état de la technique sont relativement toxiques et ne sont pas toujours très stables.

L'invention a pour objet de fournir une composition destinée à empêcher la polymérisation prématurée de monomères à insaturation éthylénique au cours de la fabrication desdits monomères.

- 5 La présente invention a donc pour objet une composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un dérivé de benzènetriamine répondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur,
- les n , identiques ou différents représentent un nombre égal à 0, 1 à 5.

- 15 Une variante de l'invention consiste à associer le dérivé de benzènetriamine de l'invention avec un ou plusieurs véhicules compatibles avec ledit monomère et avec chacun des constituants de la composition.

Une autre variante de l'invention est de l'associer avec un autre inhibiteur de polymérisation.

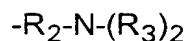
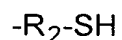
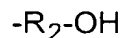
20

Interviennent dans la composition de l'invention, un composé répondant à la formule (I) dans laquelle le ou les radicaux R_1 représentent un groupe électro-donneur.

- 25 Dans le présent texte, on entend par "groupe électro-donneur", un groupe tel que défini par H.C. BROWN dans l'ouvrage de Jerry MARCH - Advanced Organic Chemistry, chapitre 9, pages 243 et 244 (1985).

- Comme exemples de groupes électro-donneurs R_1 préférés, on peut citer :
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle,
 - 30 isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,

- un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- un radical de formule :

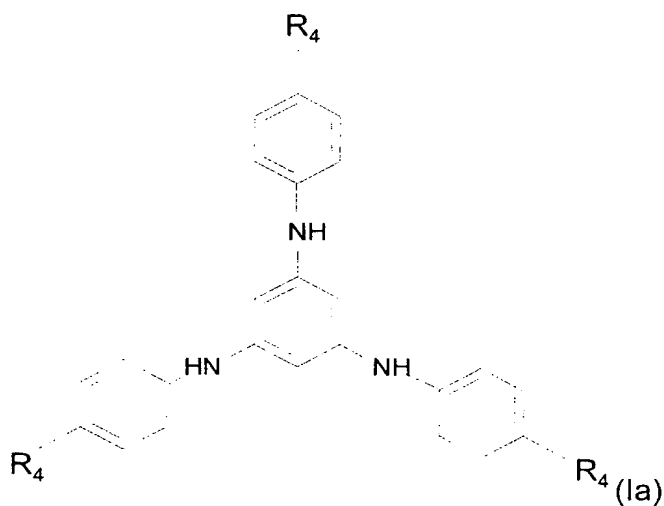


dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

Dans la formule (I), n est un nombre de préférence inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

L'invention n'exclut pas que les trois cycles benzéniques portent des radicaux R_1 de nature différente et que leur nombre n soit différent.

Parmi les dérivés de benzènetriamine de formule (I), certains sont particulièrement préférés et notamment ceux répondant à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia) :

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représentent un groupe hydroxyle, ou un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

5 Parmi les composés de formule (Ia), on met en oeuvre préférentiellement ceux qui répondent à la formule (I) dans laquelle R_1 représente un groupe hydroxy ou un groupe méthoxy ou un groupe méthyle.

Les N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine et N,N',N''-tri(p-méthylphényl)-1,3,5-benzènetriamine sont choisis préférentiellement.

10 On peut également mettre en oeuvre un mélange de dérivés benzènetriamine.

Ainsi, les compositions de l'invention comprenant au moins un dérivé de benzènetriamine de formule (Ia) constituent un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention.

15 Certains dérivés de benzènetriamine de formule (I) sont commerciaux. Les autres sont facilement préparés par l'homme du métier à partir de produits commerciaux.

Les compositions de l'invention sont adaptées à la stabilisation de tout monomère présentant au moins une insaturation éthylénique.

20 Les monomères à insaturation éthylénique comprennent plus précisément les monomères aromatiques à insaturation éthylénique tels que le styrène, l' α -méthylstyrène, le divinylbenzène, le vinyltoluène, le vinylnaphtalène, les acides styrènesulfoniques, etc...

25 Les monomères à insaturation éthylénique comprennent également les monomères oléfiniques comprenant une ou deux insaturations tels que l'isoprène et le butadiène ; les monomères insaturés halogénés du type du chlorure de vinyle, du chloroprène, du chlorure de vinylidène, du fluorure de vinylidène et du fluorure de vinyle ; les acides insaturés du type de l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique ; les esters insaturés en
30 particulier les esters insaturés de l'acide acrylique du type acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle, acrylate de 2-éthylhexyle, acrylate de 2-hydroxyéthyle, acrylate d'hydroxypropyle ; les esters insaturés de l'acide méthacrylique du type méthacrylate de méthyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate de lauryle, méthacrylate de diméthylaminoéthyle, méthacrylate de
35 stéaryle ; l'acétate de vinyle ; les résines insaturées telles que par exemple, les résines époxy acrylées et du diacrylate de polyéthylèneglycol ; les amides insaturés tels que l'acrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le méthylènebisacrylamide et la N-vinylpyrrolidone ; les nitriles insaturés du type de

l'acrylonitrile ; les éthers insaturés tels que l'éther de vinyle et de méthyle ; les vinylpyridines ; le vinylphosphonate de diéthyle et le styrènesulfonate de sodium. Il doit être entendu que cette liste n'est nullement exhaustive, l'invention concernant de manière générale la stabilisation de tout type de monomère aliphatique à insaturation éthylénique.

Néanmoins, les compositions de l'invention sont particulièrement efficaces dans le cas de la stabilisation des monomères aromatiques à insaturation éthylénique, en particulier des monomères vinylaromatiques tels que le styrène, l' α -méthylstyrène, le divinylbenzène, le vinyltoluène, les acides styrènesulfoniques.

L'invention s'applique préférentiellement au styrène.

Les compositions de l'invention forment soit des solutions vraies, c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'ingrédients parfaitement miscibles, soit des émulsions, soit encore des suspensions. Selon un mode de réalisation préféré toutefois, les compositions sont sous la forme de solutions vraies.

La présence dans la composition d'un ou plusieurs véhicules est facultative. Elle peut s'avérer nécessaire cependant lorsque la solubilité des dérivés de benzènetriamine de la composition dans le monomère à stabiliser est faible, voire insuffisante. En ce cas en effet, il est préférable d'incorporer à la composition un ou plusieurs véhicules compatibles d'une part avec le monomère à stabiliser, et d'autre part avec chacun des autres constituants de la composition. Par "compatible", on entend selon l'invention un véhicule qui soit chimiquement inerte vis-à-vis des différents ingrédients de la composition et du monomère. La nature du véhicule dépend donc des différents constituants en présence ainsi que de la nature même du monomère.

Lorsque le monomère est un dérivé aromatique vinylique, des véhicules particulièrement appropriés sont le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone, le méthylphénylcarbinol ou des mélanges de ces solvants. On préfère utiliser en ce cas, l'éthylbenzène.

Suivant la nature du monomère, l'Homme du Métier déterminera facilement la combinaison du dérivé de benzènetriamine et de solvants conduisant aux meilleurs résultats.

Conformément à l'invention, il est possible d'associer le dérivé de benzènetriamine à d'autres composants classiquement utilisés tels que retardateurs de polymérisation ou d'autres inhibiteurs de polymérisation.

Le choix de ceux-ci est aisément déterminé par l'Homme du Métier. Il dépend de la nature du polymère. Des exemples sont donnés ci-après mais ils ne sont en aucun cas limitatif.

5 Dans le cas d'un monomère aromatique à insaturation éthylénique, les compositions de l'invention renferment avantageusement un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques. De tels composés sont connus dans la technique en tant que retardateur de polymérisation. Il est également connu de les associer à des inhibiteurs de polymérisation. Précisons que l'inhibiteur de polymérisation empêche la polymérisation jusqu'à un certain temps au-delà duquel la réaction
10 de polymérisation démarre normalement. Ce temps est le temps d'induction. Plus le temps d'induction est long, plus l'inhibition est efficace. Le rôle du retardateur est différent. Il n'empêche pas la polymérisation mais ralentit la cinétique de polymérisation. On observe une synergie plus ou moins importante par association d'un inhibiteur et d'un retardateur. Ainsi, les compositions de
15 l'invention contenant au moins un retardateur de polymérisation et au moins un inhibiteur de polymérisation forment un objet préféré de l'invention.

Le dérivé nitroaromatique est avantageusement choisi parmi les 1,3-dinitrobenzène, 1,4-dinitrobenzène, 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2-nitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-1-naphthol, 2,4,6-trinitrophénol (acide picrique), 2,4-
20 dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrochlorobenzène, 2,4-dinitrophénol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, 4-cyano-2-nitrophénol, et 3-iodo-4-cyano-5-nitrophénol.

On préfère utiliser les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, 2,4-dinitrophénol et 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol étant particulièrement avantageux.

25 Les dérivés nitroaromatiques sont ajoutés à la composition de telle sorte que le rapport de la masse totale des constituants de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80, mieux encore entre 60/40 et 40/60. Ce rapport pondéral est calculé en faisant le rapport de la
30 quantité totale (en poids) des dérivés de benzènetriamine de formule (I) présents dans la composition à la quantité totale (en poids) des dérivés nitroaromatiques de la composition.

Selon une variante de l'invention, les compositions de l'invention peuvent contenir d'autres inhibiteurs de polymérisation tels que des phénols alkylés
35 comme le tert-butyl-catéchol, le 2,5-di-tert-octylhydroquinone, le 3,5-di-tert-octylcatéchol ; des composés du type nitroxyde comme le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl, le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl ; le 4-amino-2,2,6,6-

tétraméthylpipéridine-N-oxyl ; les imidazolidines/imidazolines-N-oxyl comme décrites dans FR 97/04230, de préférence, la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyl ou tout autre inhibiteur connu dans la technique à condition que ceux-ci soient compatibles avec les autres ingrédients de la composition dans les conditions opératoires auxquelles est soumis le monomère à stabiliser.

Dans le cas d'un monomère aliphatique à insaturation éthyléniques, il est également possible de faire appel à d'autres inhibiteurs tels que l'hydroquinone, le p-méthoxyphénol, les phénothiazines,

Le ou les inhibiteurs classiques de polymérisation sont ajoutés à la composition de telle sorte que le rapport de la masse totale des constituants de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des autres inhibiteurs est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80, mieux encore entre 60/40 et 40/60.

Les compositions de l'invention sont facilement préparées par mélange des différents constituants dans le véhicule choisi.

L'invention a par ailleurs pour objet un procédé permettant d'empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique, de préférence un monomère aromatique vinylique. Ce procédé comprend, par exemple, l'addition audit monomère, d'une quantité efficace d'une composition de l'invention telle que définie ci-dessus.

La quantité de dérivé de benzènetriamine à ajouter pour obtenir une inhibition efficace de la polymérisation varie dans une large mesure. Elle est fonction du monomère à stabiliser et des conditions opératoires auxquelles est soumis ce monomère. Il est clair qu'à des températures élevées, la quantité d'inhibiteur sera plus importante. Le procédé de l'invention est en effet applicable pour la stabilisation du monomère, en cours de fabrication et de purification. Or, il n'est pas rare que la purification soit réalisée par distillation du monomère, la température au niveau du rebouilleur pouvant dépasser les 120°C.

Ainsi, la quantité idéale d'inhibiteur devra être évaluée au cas par cas.

Quoi qu'il en soit, à titre indicatif, une quantité totale de dérivé de benzènetriamine comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm suffit généralement, cette quantité étant exprimée par rapport au poids total du monomère à stabiliser.

Ainsi qu'indiqué précédemment, il est souhaitable d'ajouter au monomère aromatique à insaturation éthylénique, une quantité efficace d'un ou plusieurs dérivés nitroaromatiques en tant que retardateur de polymérisation. En tant que

retardateur préféré, on peut mentionner à nouveau les 2,6-dinitro-4-méthylphénol, 2,4-dinitro-6-méthylphénol, et 2,4-dinitrophénol, mais surtout le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.

La proportion du ou des retardateurs de type nitroaromatique est de
5 préférence telle que le rapport de la masse totale de constituants de type
benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type
nitroaromatique est comprise entre 90/10 et 10/90, mieux encore entre 80/20 et
20/80. Ce rapport pondéral est calculé en faisant le rapport de la quantité totale
(en poids) des dérivés de benzènetriamine de formule (I) présents dans la
10 composition à la quantité totale (en poids) des dérivés nitroaromatiques de la
composition.

Ainsi qu'indiqué précédemment, il est possible d'ajouter au monomère un
ou plusieurs inhibiteurs connus de polymérisation.

La proportion du ou des inhibiteurs de polymérisation est de préférence
15 telle que le rapport de la masse totale de constituants de type dérivé de
benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des autres inhibiteurs est
comprise entre 90/10 et 10/90, mieux encore entre 80/20 et 20/80.

Le dérivé de benzènetriamine selon l'invention, éventuellement associé à
un dérivé nitroaromatique ou d'autres inhibiteurs classiques de polymérisation
20 peuvent être additionnés au monomère de façon tout à fait conventionnelle. Le
point d'introduction, dans le cas d'une distillation, est très variable : on peut
envisager d'ajouter chacun de ces composés au niveau de l'échangeur de
chaleur, des conduites, des pompes, des rebouilleurs, des compresseurs ou
plus généralement de containers. Il doit être entendu que l'addition peut être
25 réalisée en continu ou bien répétée dans le temps en un ou différents sites
particuliers.

Selon l'invention, il est possible d'envisager l'addition simultanée ou
séparée de l'inhibiteur de l'invention et/ou le retardateur et/ou l'autre inhibiteur.

Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux en termes
30 d'efficacité de l'inhibition de la polymérisation radicalaires des monomères
aromatiques vinyliques.

Les exemples suivants sont donnés à titre d'illustration et concernent des
modes de réalisation préférés de l'invention.

EXEMPLES D'APPLICATION SUR LES MONOMERES VINyliQUES AROMATIQUES.

Exemple 1

5 Exemple comparatif 1a

Afin d'évaluer les propriétés d'inhibition des produits de l'invention en référence, vis-à-vis de la polymérisation radicalaire des monomères vinyliques, des tests d'inhibition avec le styrène ont été entrepris avec le protocole opératoire suivant.

10 Avant chaque test, le styrène utilisé (commercialisé par la société Merck) est préalablement déstabilisé par passage sur une colonne d'alumine activée (obtenue auprès de la société Procatalyse) afin d'éliminer totalement le tert-butylcatéchol initialement présent à raison de 15-20 ppm.

15 Le styrène résultant (10 ml) est placé dans un tube à essai et la quantité adéquate d'inhibiteur est alors ajoutée.

De l'argon est introduit dans la phase liquide du réacteur par barbotage (5 min) ainsi que dans le ciel du réacteur par bullage (5 min).

Le tube est fermé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 100°C pendant 2 heures.

20 Le taux de polymère formé au bout de 2 heures est déterminé par la méthode de précipitation dans le méthanol.

A cette fin, un échantillon refroidi de 10 ml de styrène est transvasé dans un flacon verre contenant 50 ml de méthanol environ, afin de précipiter le polystyrène formé qui est insoluble dans le méthanol.

25 Le précipité est ensuite filtré sur filtre millipore puis le résidu est séché en étuve à 40°C, avant d'être pesé.

Les résultats des tests sont résumés dans le tableau (I).

Tableau (I)

| Ref. ex. | Inhibiteur | Teneur par rapport au styrène (ppm) | Taux de polymère formé (%) |
|----------|---|-------------------------------------|----------------------------|
| 1a | sans inhibiteur | 0 | 5,72 |
| 1 | N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine | 100 | 0 |

30

Les résultats montrent que les dérivés de benzènetriamine sont d'excellents inhibiteurs de la polymérisation du styrène.

EXEMPLES D'APPLICATION SUR LES MONOMERES ALIPHATIQUES INSATURES.

Afin d'évaluer les propriétés d'inhibition des produits de l'invention, vis-à-vis de la polymérisation radicalaire des monomères aliphatiques insaturés, des tests d'inhibition avec le méthacrylate de méthyle ont été entrepris avec le protocole opératoire suivant.

L'efficacité d'un inhibiteur selon l'invention (ou d'un mélange d'inhibiteurs comprenant au moins un inhibiteur selon l'invention) pour le méthacrylate de méthyle est déterminé par la mesure du temps d'induction qui représente le temps au bout duquel le monomère commence à polymériser lorsqu'il est chauffé dans un bain à température régulée et en présence d'un initiateur. Ce temps est déterminé par une légère exothermicité de l'échantillon étudié.

Les mesures sont effectuées dans un calorimètre de laboratoire, les paramètres temps et températures sont enregistrés et convertis sur microordinateur.

Les essais ont été réalisés avec le méthacrylate de méthyle (MMA) préalablement déstabilisé par passage sur colonne d'alumine activée afin d'éliminer totalement le p-méthoxyphénol (stabilisant initial) du milieu.

Dans un tube à essai, on introduit 20 ml de MMA restabilisé par 20 ppm d'inhibiteur à tester puis 100 ppm d'initiateur azobisisobutyronitrile (AIBN). Le tube est plongé dans un bain thermostaté à 80°C et la différence de température entre cet échantillon et un tube de référence contenant de l'huile silicone est enregistré en continu. Le temps d'induction T_i correspond à l'exothermie visible qui indique le début de la polymérisation du MMA. La courbe T en fonction du temps est enregistrée en continu. Plus le temps d'induction est grand, plus l'inhibiteur testé est efficace à concentration pondérale constante.

Le tableau (II) suivant indique les valeurs de temps d'induction de quelques inhibiteurs "classiques" de l'industrie des (méth)acrylates

30

Tableau (II)

| Inhibiteurs | Temps d'induction T_i (min) |
|---------------------|-------------------------------|
| phénothiazine (PTZ) | 26 |
| hydroquinone (HQ) | 55 |

Exemples 2 et 3

Pour chaque inhibiteur de polymérisation, on répète le protocole opératoire donné ci-dessus.

35

Le tableau (III) résume les résultats obtenus sur le temps d'induction pour différents inhibiteurs de l'invention

Tableau (III)

| Ref. ex. | Inhibiteurs de polymérisation | Temps d'induction Ti (min) du MMA |
|-------------|---|--------------------------------------|
| 2 | N,N',N''-tri(p-méthylphényl)-1,3,5-benzènetriamine | 70 |
| 3 | N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine | 53 |

- 5 Les valeurs du temps d'induction sont meilleures ou équivalentes à l'hydroquinone qui est actuellement l'un des meilleurs inhibiteurs industriels pour l'industrie des (méth)acrylates.

Exemple 4

- 10 Dans cet exemple, on décrit l'association de N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine de l'invention avec un autre inhibiteur :

Dans le test, on met en oeuvre : 20 ml de MMA + 100 ppm d'AIBN + mélange d'inhibiteurs : 10 ppm d'hydroquinone (HQ) + 10 ppm d'inhibiteur de l'invention.

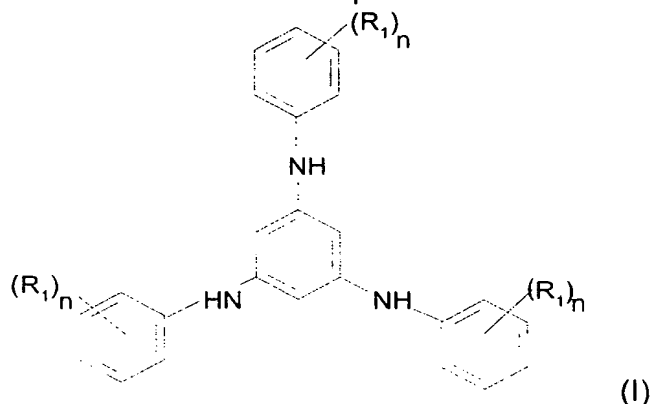
- 15 Le tableau (IV) résume les résultats obtenus sur le temps d'induction pour le mélange d'inhibiteurs de l'invention

Tableau (IV)

| Ref. ex. | Inhibiteur | Temps d'induction Ti (min) du MMA |
|-------------|--|---|
| 4 | HQ + N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine | 65 |

REVENDEICATIONS

1. Composition destinée à empêcher la polymérisation radicalaire de monomères à insaturation éthylénique caractérisée par le fait qu'elle comprend
 5 au moins un dérivé de benzènetriamine répondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

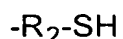
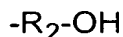
- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur,
- 10 - les n , identiques ou différents représentent un nombre égal à 0, 1 à 5.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

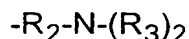
15

3. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle R_1 représente :

- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- 20 . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de
- 25 . un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- . un radical de formule :

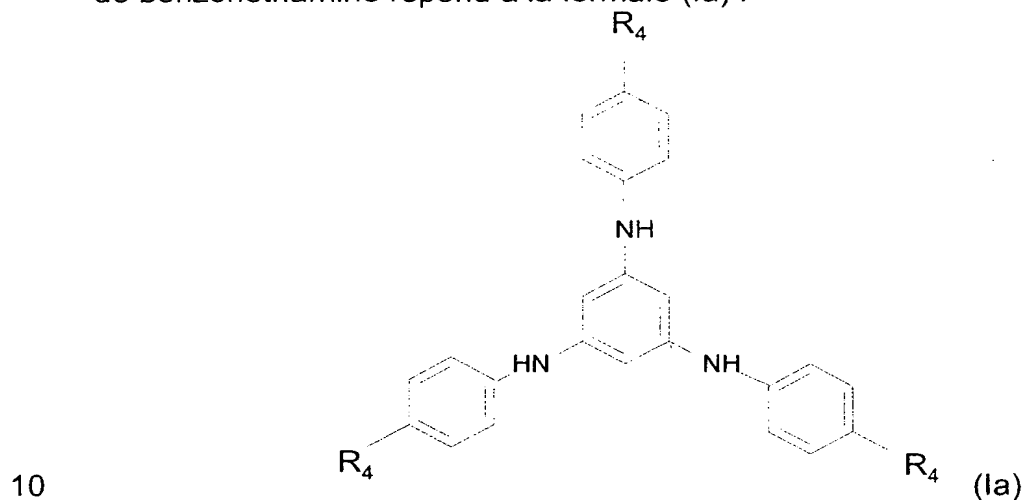


30



dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents
 5 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

4. Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia) :

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représentent un groupe hydroxyle, ou un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

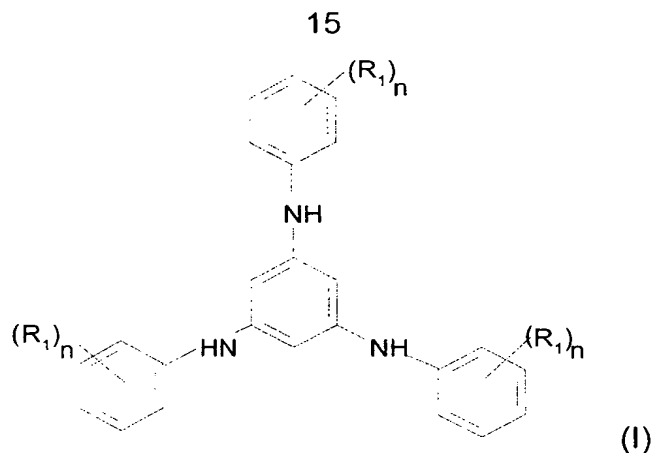
15

5 Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait que le dérivé de benzènetriamine est la N,N',N''-tri(p-méthoxyphényl)-1,3,5-benzènetriamine et la N,N',N''-tri(p-méthylphényl)-1,3,5-benzènetriamine.

20 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de véhicule un ou plusieurs solvants choisis parmi le benzène, le toluène, le xylène, l'éthylbenzène, le styrène, l'acétophénone et le méthylphénylcarbinol.

25 7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée par le fait qu'elle comprend dans le cas d'un monomère aromatique à insaturation éthylénique en outre au moins un dérivé nitroaromatique.

8. Composition selon la revendication 7 caractérisée en ce que le dérivé nitroaromatique est choisi parmi le 2,6-dinitro-4-méthylphénol, le 2,4-dinitro-6-méthylphénol, le 2,4-dinitrophénol, le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol et le 2-nitro-4-méthylphénol, le dérivé nitroaromatique étant de préférence le 2,4-dinitro-6-sec-butylphénol.
9. Composition selon l'une des revendications 7 et 8 caractérisée en ce que le rapport de la masse totale des constituants dérivé de benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type dérivé nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence entre 80/20 et 20/80.
10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un autre inhibiteur de polymérisation.
11. Composition selon la revendication 10 caractérisée par le fait que l'inhibiteur de polymérisation est choisi parmi les phénols alkylés comme le tert-butyl-catéchol, le 2,5-di-tert-octylhydroquinone, le 3,5-di-tert-octylcatéchol ; les composés du type nitroxyde comme le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl, le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl, le 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl ; le 4-amino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyl ; les imidazolidines/imidazolines-N-oxyl, de préférence, la 2,2,3,4,5,5-hexaméthylimidazolidine-1-oxyl ou tout autre inhibiteur connu.
12. Composition selon la revendication 10 caractérisée en ce que l'inhibiteur de polymérisation est l'hydroquinone ; le p-méthoxyphénol ; les phénothiazines, dans le cas d'un monomère aliphatique à insaturation éthylénique.
13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12 caractérisée en ce que la quantité d'inhibiteur de polymérisation est telle que le rapport de la masse totale de constituants de type dérivé de benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des autres inhibiteurs est comprise entre 90/10 et 10/90, de préférence, entre 80/20 et 20/80.
14. Procédé destiné à empêcher la polymérisation radicalaire d'un monomère à insaturation éthylénique, comprenant l'addition audit monomère d'une quantité efficace d'au moins un dérivé de benzènetriamine répondant à la formule générale (I) :



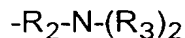
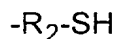
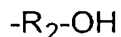
dans ladite formule (I) :

- les radicaux R_1 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe électro-donneur,
- les n , identiques ou différents représentent un nombre égal à 0, 1 à 5.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle n est un nombre inférieur ou égal à 4, de préférence, égal à 1 ou 2.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 et 15 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (I) dans laquelle R_1 représente :

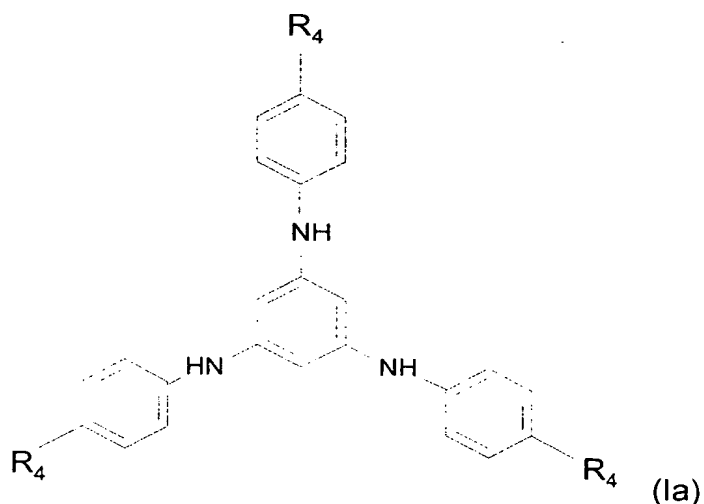
- . un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- . un radical alcényle linéaire ou ramifié ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence, de 2 à 4 atomes de carbone, tel que vinyle, allyle,
- . un radical alkoxy ou thioéther linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les radicaux méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, un radical alkényloxy, de préférence, un radical allyloxy ou un radical phénoxy,
- . un radical de formule :



dans lesdites formules, R_2 représente un lien valentiel ou un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les radicaux R_3 , identiques ou différents

représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

17. Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que le dérivé de benzènetriamine répond à la formule (Ia) :



dans ladite formule (Ia) :

- les radicaux R_4 , identiques ou différents, représentent un groupe hydroxyle, ou un radical alkyle ou alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

18. Procédé selon l'une des revendications 14 à 17 caractérisé par le fait que la quantité totale de dérivé de benzènetriamine de formule (I) ajoutée, est comprise entre 1 et 2000 ppm, de préférence entre 5 et 1000 ppm par rapport au poids total dudit monomère.

19. Procédé selon l'une des revendications 14 à 18 caractérisé par le fait que la quantité de dérivé de type nitroaromatique est telle que le rapport de la masse des dérivés de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des constituants de type nitroaromatique est compris entre 90/10 et 10/90, de préférence 80/20 et 20/80.

20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19 caractérisé par le fait que la quantité d'inhibiteur de polymérisation est telle que le rapport de la masse des dérivés de type benzènetriamine de formule (I) à la masse totale des autres inhibiteurs est comprise entre 90/10 et 10/90, de préférence, entre 80/20 et 20/80.

21. Procédé selon l'une des revendications 14 à 20 caractérisé par le fait que ledit monomère à insaturation éthylénique est un monomère vinylaromatique, de préférence choisi parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le vinyltoluène, le divinylbenzène et les acides styrènesulfoniques.

22. Procédé selon l'une des revendications 14 à 20 caractérisé par le fait que ledit monomère aliphatique à insaturation éthylénique est choisi parmi les monomères oléfiniques comprenant une ou deux insaturations ; les monomères insaturés halogénés ; les acides insaturés ; les esters insaturés ; les résines insaturées ; les amides insaturés ; les nitriles insaturés ; les éthers insaturés.

23. Procédé selon la revendication 22 caractérisé par le fait que ledit monomère aliphatique à insaturation éthylénique est choisi parmi l'isoprène et le butadiène ; le chlorure de vinyle, le chloroprène, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène et le fluorure de vinyle ; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique ; les esters insaturés de l'acide acrylique du type acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle, acrylate de 2-éthylhexyle, acrylate de 2-hydroxyéthyle, acrylate d'hydroxypropyle ; les esters insaturés de l'acide méthacrylique du type méthacrylate de méthyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate de lauryle, méthacrylate de diméthylaminoéthyle, méthacrylate de stéaryle ; l'acétate de vinyle ; les résines époxy acrylées et le diacrylate de polyéthylèneglycol ; l'acrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le méthylènebisacrylamide et la N-vinylpyrrolidone ; l'acrylonitrile ; l'éther de vinyle et de méthyle ; les vinylpyridines ; le vinylphosphonate de diéthyle et le styrènesulfonate de sodium.

24. Procédé selon la revendication 23 caractérisé par le fait que lesdits monomères aliphatiques sont les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique.

